Ueber metamagnetische Legierungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität zu Rostock,

vorgelegt von

Kurt Overbeck

aus Oppeln.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Rostock 1914.

Gedruckt mit Genehmigung der philosophischen Fakultät zu Rostock.

Referent: Herr Prof. Dr. R. H. Weber.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung 1
Herstellung der Legierungen 2
Die angewandte Methode der magnetischen Messungen . . . 5
Ausmessung des Magnetfeldes 8
Messungen an Kupfer-Zinklegierungen 9
Metamagnetismus 11
Die Ursache des Metamagnetismus 13
Einfluss von Eisenbeimengungen auf reines Zink und reines Kupfer 14
Zink-Eisenlegierungen 14
Die Beobachtungen der Suszeptibilität 14
Kupfer-Eisenlegierungen 16
Kupfer-Zinklegierungen mit verschiedenen Zusätzen 18
a) reines Messing 19
b) Messing mit Borax 19
c) „ „ Aluminium 22
d) „ „ Aluminium und Eisen 23
e) „ „ Eisen allein 24
f) „ „ Aluminium allein 26

Einleitung:

In den Berichten der Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Heidelberg schlägt G. Quincke zur Bestimmung des Magnetismus von schwach magnetischen Körpern eine Anordnung vor, die offenbar noch nie angewendet worden ist. Diese sollte ausprobiert und so ausgebaut werden, dass sie bequem benutzt werden konnte. An reinen Metallen, deren Magnetisierungskoeffizienten mittels anderer Methoden bereits bestimmt waren, sollte die Anordnung auf ihre Zuverlässigkeit geprüft und eventuell nach ihnen geaicht werden. Für die magnetischen Messungen waren Legierungen von Kupfer und Zink ausersehen. Dass gerade diese gewählt wurden, hatte seinen besonderen Grund. R. H. Weber hatte selbst bereits die Abhängigkeit ihrer elektrischen Leitfähigkeit von der Zusammensetzung bestimmt und dabei einen eigenartigen Verlauf festgestellt.[1]) Es lag darum der Gedanke nahe, dass Aehnliches auch bei der Magnetisierbarkeit auftreten würde. Meine Aufgabe war also die, mittels der oben erwähnten Anordnung die Magnetisierungskoeffizienten von Kupfer-Zink-Legierungen zu bestimmen und als Funktion des Prozentgehaltes graphisch darzustellen.

[1]) Siehe Annalen der Physik und Chemie, Band 68. 1899.

Im Verlauf der Messungen zeigte sich jedoch bei einer Legierung eine ganz unerwartete Erscheinung. Die Suszeptibilität nämlich, die sich bis dahin bei allen Legierungen als eine Konstante erwiesen hatte, zeigte plötzlich eine Veränderlichkeit mit der Feldstärke, die sogar soweit ging, dass ein Uebergang vom Paramagnetismus in den Diamagnetismus stattfand. Es war dies eine Erscheinung, die bisher noch nie beobachtet worden war und für die man daher auch noch keinen Namen hatte. Wegen des Ueberganges aus dem Paramagnetismus in den Diamagnetismus wurde sie Metamagnetismus genannt. Ihre Ursachen zu erforschen, wurde jetzt meine Aufgabe. Ueber 100 Legierungen waren dazu nötig, die alle selbst gegossen und auf ihre Magnetisierbarkeit hin untersucht wurden.

Herstellung der Legierungen.

Da es sich um magnetische Messungen handelte, musste bei der Herstellung der Legierungen besonders auf die Reinheit der Metalle geachtet werden und ganz besonders darauf, dass sie keine Eisenbeimengungen enthielten. Es wurde daher elektrolytisches Kupfer und granuliertes Zink verwandt, das von der chemischen Fabrik Kahlbaum in Adlershof bei Berlin bezogen war. Das Schmelzen geschah in einem Rösslerschen Ofen. Die Reihe der Güsse begann mit dem des reinen Kupfers. Dieses besitzt in flüssigem Zustande eine äusserst starke Neigung sich zu oxydieren. Das Oxyd kann in zweierlei Hinsicht schädlich sein. Erstens erschwert es das Giessen, denn das flüssige Metall spritzt beim Giessen aus der Form heraus, so dass der Guss blasig wird, und zweitens ist das Kupferoxyd paramagnetisch, während das Kupfer selbst diamagnetisch ist. Die Oxydbildung musste daher mittels Desoxydationsmittel verhindert werden.

Es gibt deren zwei Arten, solche, die mit einer Deckschicht das Metall umkleiden und es so gegen die Luft abschliessen, wie z. B. das Borax und solche, die infolge ihrer eigenen, noch stärkeren Neigung sich zu oxydieren, den Sauerstoff an sich ziehen, wie z. B. das Aluminium. Hier wurde das erstere Mittel angewendet.

Es wurde also eine gewisse Menge Kupfer in einen Tontiegel getan, mit Borax bedeckt und im Ofen zum Schmelzen gebracht. Mit einem Pfeifenrohr aus Ton oder einem Graphitstabe wurde von Zeit zu Zeit nachgefühlt, ob es geschmolzen war. Als dies der Fall war, wurde mit dem Giessen begonnen. Damit jedoch das Borax nicht mit in die Form lief, musste es vorher abgegossen werden. Infolgedessen kam doch das flüssige Metall mit der Luft in Berührung und konnte sich leicht oxydieren. Wie sich später bei der Feststellung des spezifischen Gewichtes herausstellte, war denn auch der Kupferguss blasig, ein Zeichen, dass sich Oxyd gebildet hatte.

Der nächste Guss, also die erste Legierung, wurde in der Weise hergestellt, dass in das flüssige Kupfer, das wieder frisch mit Borax bedeckt worden war, Zink nach und nach hineingeworfen und die Masse mit dem Pfeifenrohr oder Graphitstabe durchgerührt wurde. Dabei verbrannte immer ein Teil vom Zink, da sein Siedepunkt (920°) noch unter dem Schmelzpunkt des Kupfers (1085°) liegt. Wie die Analyse später ergab, waren es gegen 5 %. Für den nächsten Guss wurde wieder etwas Zink hineingeworfen und so fort. Auf diese Weise wurde eine Serie von neun Legierungen hergestellt, deren letzte gerade zur Hälfte aus Kupfer bestand, wie später durch die Analyse festgestellt wurde. Damit war der Inhalt des Tiegels erschöpft.

Es wurde eine zweite Serie begonnen mit einer Mischung, von der man annehmen konnte, dass ihre Zusammensetzung annähernd mit der letzten Legierung übereinstimmte So wurde eine neue Serie hergestellt von sieben Legierungen, deren Gehalt an Kupfer von 65,4 % bis 3,3 % reichte.

Eine dritte Serie wurde auf umgekehrtem Wege hergestellt, indem von reinem Zink ausgegangen wurde. Da die grossen Stücke, aus denen das elektrolytische Kupfer besteht, sich in dem flüssigen Zink nicht lösen, war es nötig, sie in die Form von kleinen Kügelchen zu bringen. Diese wurden auf folgende Weise hergestellt: Ein Reiserbesen wurde über eine Wanne mit Wasser gehalten und das flüssige Kupfer über ihn ausgegossen. Dadurch verteilte es sich und bildete lauter kleine Kügelchen. Die kleinsten, deren Durchmesser höchstens einen Millimeter betrugen, wurden ausgelesen, mit Salmiak gemischt und in bestimmten Mengen unter fortwährendem Umrühren in das flüssige Zink geschüttet. Das Salmiak dient dazu, das Legieren zu erleichtern. Die Serie, die

auf diese Weise hergestellt wurde, umfasste, das reine Zink mit eingeschlossen, sechs Güsse.

Die Formen, die zum Giessen dienten, wurden jedesmal frisch hergestellt und zwar in einer besonderen Weise, die sich als sehr geeignet erwiesen hat. Es dürfte daher eine genauere Beschreibung ihrer Herstellung am Platze sein. Ein parallelepipedisches Holzstäbchen, das die Dimensionen der gewünschten Legierung hatte, wurde auf eine ebene Fläche gelegt. Darüber wurde ein rechteckiger Holzrahmen, dessen eine Schmalseite einen Einschnitt hatte, so gestülpt, dass das eine Ende des Stäbchens in den Einschnitt zu liegen kam. Dann wurde in den Rahmen fein gesiebter Formsand gepresst, der vorher ein wenig angefeuchtet worden war, und die obere Seite glatt gestrichen. Wenn man die Form aufhob, haftete das Stäbchen in dem feuchten Sande fest. Es wurde vorsichtig herausgezogen und die Höhlung und ebenso die glatte Seite mit aufgeschlemmter Chilekleie übergossen. Dies hat den doppelten Zweck, nämlich, möglichst glatte Oberflächen zu erzielen und dann auch eine unmittelbare Berührung des flüssigen Metalls mit dem unreinen Sande zu verhindern. Diese Herstellungsweise erwies sich deshalb als so praktisch, weil jede Form von beiden Seiten und darum immer zweimal benutzt werden konnte. Die fertigen Formen wurden zuletzt an einen warmen Ort zum Trocknen hingestellt.

Wie schon erwähnt, hatten die Legierungen die Gestalt von parallelepipedischen Stäbchen erhalten. Durch Feilen und Polieren wurden sie in möglichst gleiche Form gebracht. Ihre Länge betrug 58 mm, die Breite 15 mm und die Dicke 3,5 mm. Die Zusammensetzung wurde durch Elektroanalyse aus salpetersaurer Lösung ermittelt. Die Stäbchen waren alle ein wenig länger als erforderlich gegossen und diese Reststückchen zur Analyse verwandt worden. Das spezifische Gewicht wurde mittels Pyknometer festgestellt. Beide Daten wurden auf die Koordinaten eines rechtwinkligen Systems aufgetragen und die Kurve gezeichnet. Diese wies einige Unregelmässigkeiten auf, ein Zeichen, dass eine Anzahl Legierungen schadhaft und darum für die Messungen nicht ganz zuverlässig waren. Die Tabelle auf Seite 149 enthält in der ersten Vertikalreihe die Nummern der Legierungen in der Reihenfolge, in der sie gegossen worden waren, in der zweiten die Prozentgehalte an Kupfer und in der dritten die spezifischen Gewichte.

Die angewandte Methode der magnetischen Messungen.

Die magnetischen Messungen erfolgten mittels der in der Einleitung bereits genannten Anordnung. An zwei Fäden von einer Länge von 228 cm, die zum Schutze vor Luftströmungen durch ein Glasrohr geführt waren, wurde ein Messingbügel aufgehängt, und zwar so, dass er gerade vor dem 6 mm breiten Spalt der Polschuhe eines Elektromagneten zu hängen kam; in ihn konnte das Metallstäbchen so hineingelegt werden, dass es mit dem einen Ende in den Spalt hineinragte. An dem anderen Ende wurde mit Wachs ein Glimmerblättchen festgeklebt, das eine Marke trug. Um auch das Stäbchen vor Luftströmungen zu schützen, wurde während der Messung ein eigens konstruierter Glaskasten darüber gestülpt.

Beim Schliessen des Stromes wurde das Stäbchen zuerst infolge der Foucaultströme heftig abgestossen, beim Oeffnen angezogen. Es musste daher mittels regulierbarer Widerstände der Strom ganz allmählich verstärkt und geschwächt werden, da sonst infolge der plötzlichen Bewegung sich leicht das Stäbchen auf dem Bügel verschieben konnte. Nach einiger Zeit stellte sich ein dauernder Ausschlag ein, der mit einem Horizontalmikroskop an der Marke des Glimmerblättchens abgelesen werden konnte. Wurde der Strom wieder ausgeschaltet, so schwankte das Stäbchen immer noch einige Zeit um die Nullage, ehe es zur Ruhe kam. Durch geschickte Anwendung der Foucaultströme bei geringer Stromstärke liess sich die Bewegung ganz gut dämpfen und bei einiger Uebung direkt zum Stillstand auf dem Ruhepunkte bringen. Das Mikroskop war vorher in 3 Einstellungen geaicht und gab eine 41,3-, 26- und 14-fache Vergrösserung. Paramagnetische Körper wurden dauernd angezogen, diamagnetische dauernd abgestossen. Der Ausschlag wurde genau abgelesen und zur Berechnung der Suszeptibilität verwandt. Dazu diente die folgende Formel:

Es sei:

M = Masse,

$g = 981 \frac{cm}{sec^2}$,

H = Magnetfeld (H_0 am freien Ende des Stäbchens),

q = Querschnitt,

l = Länge der Aufhängefäden,

s = Ablenkung in cm,
σ = Dichte,
h = Länge des Stabes.

Das magnetische Feld sei gleich K, solange sich das Stäbchen nicht darin befindet, es sei gleich H, wenn es darin ist und zwar am inneren Ende H_1, am äusseren H_0. Die magnetische Energie des ganzen Feldes ist dann

$$W_0 = \frac{1}{8\pi} \int \mu H^2 d\tau ,$$

wobei über den ganzen Raum τ zu integrieren ist.

Bewegt sich das Stäbchen unter dem Einfluss des Feldes in eine neue Gleichgewichtslage, wird es also um die Länge s eingezogen, so verändert sich die magnetische Energie:

1. Sie wächst um $\frac{1}{8\pi} H^2_1 \mu qs$, weil der Körper die Permeabilität des kleinen Raumes τ_1 mehr erfüllt als vorher,
2. sie nimmt ab um $\frac{1}{8\pi} H^2_1 \cdot 1 \cdot qs$, weil die Luft mit der Permeabilität 1 aus τ_1 verdrängt wird,
3. sie nimmt ab um $\frac{1}{8\pi} H^2_2 \mu \cdot qs$, weil der Raum τ_0 von μ befreit wird,
4. sie nimmt zu um $\frac{1}{8\pi} H^2_2 \cdot 1 \cdot qs$, weil der Raum τ_0 von Luft erfüllt wird.

Also wird die magnetische Energie in der neuen Gleichgewichtslage:

$$W_m = W_0 + \frac{1}{8\pi} (H^2_1 - H^2_2) (\mu - 1) qs$$

$$\mu = 1 + 4\pi\varkappa$$

$$W_m = W_0 + \frac{1}{2} (H^2_1 - H^2_2) \varkappa qs .$$

Bei einer virtuellen Variation ist W_0 konstant, also

$$\delta W_m = \frac{1}{2} (H^2_1 - H^2_2) \varkappa q \delta s + \frac{1}{2} \varkappa qs \cdot \delta (H^2_1 - H^2_2)$$

Das letztere Glied hat seine Gültigkeit, wenn man berücksichtigt, dass H, also auch H_1 und H_0 streng genommen sich ändern.

Diese Aenderung kann aber als unendlich klein höherer Ordnung vernachlässigt werden, wenn die verschiebbaren Körper, wie hier, eine sehr kleine Suszeptibilität besitzen.[1])

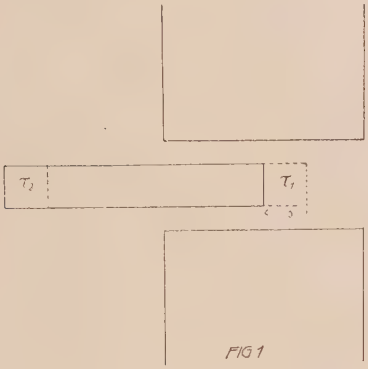


FIG 1

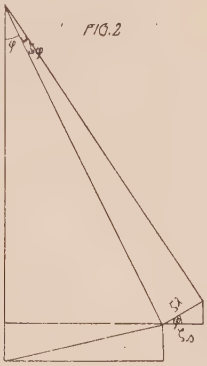


FIG 2

Nach dem Prinzip virtueller Verschiebungen ist im Falle des Gleichgewichts

$$\delta (W_m + P) = 0$$

Es ist, wie eben berechnet,

$$\delta W_m = \frac{\varkappa}{2} (H^2_1 - H^2_2)\, q\, \delta s.$$

Es ist

$$P = Mg\, l\, (1 - \cos\varphi)$$

und somit

$$\delta P = Mg\, l \sin\varphi\, \delta\varphi = Mg \sin\varphi\, \delta\lambda, \text{ wenn } \delta\varphi = \frac{\delta\lambda}{l}.$$

Es ist also

$$\frac{\varkappa}{2} \cdot (H^2_1 - H^2_2)\, q\, \delta s + Mg \sin\varphi\, \delta\lambda = 0$$

$$\delta\lambda = \frac{\delta s}{\cos\varphi}$$

$$\frac{\varkappa}{2} \cdot (H^2_1 - H^2_2)\, q + Mg\, \mathrm{tg}\varphi = 0$$

$$\mathrm{tg}\varphi = \frac{s}{l}$$

$$\frac{\varkappa}{2} \cdot (H^2_1 - H^2_2)\, q + Mg \frac{s}{l} = 0$$

$$\varkappa = \frac{2\, Mg}{(H^2_1 - H^2_2)\, q} \cdot \frac{s}{l}. \qquad (1)$$

[1]) Vergl. z. B. E. Cohn, Das elektromagnetische Feld.

Für parallelepipedische Stäbchen lässt sich die Formel noch ein wenig vereinfachen, indem man setzt

$$M = q \cdot h \cdot \sigma .$$

Es ist dann

$$\varkappa = \frac{2\,\sigma h g}{H_1^2 - H_2^2} \cdot \frac{s}{l} .$$

Die Rechnung wird dann aber nicht so genau, da man das Gewicht der Aufhängevorrichtung ausser acht lassen muss. Ihr Gewicht muss zu dem Gewicht Mg in (1) addiert werden. H_2 kann in unserm Falle $= 0$ gesetzt werden.

Ausmessung des Magnetfeldes.

Als Feldmagnet wurde ein du Boisscher Halbring - Elektromagnet von Hartmann und Braun verwendet. Die Auswertung der zu den verschiedenen Stromstärken gehörenden Felder erfolgte durch Vergleich mit einem Ganssschen magnetischen Etalon und zwar mit einem der Instrumente, die in den Annalen der Physik Bd. 28 (1909) auf Seite 915 in einem Artikel von R. Gans und P. Gmelin beschrieben sind. Zur Verwendung kam das dort auf Seite 964, Tabelle 8 besprochene Etalon 4. Die Vergleichung geschah ballistisch. An dem einen Arm eines zweiarmigen Hebels wurde eine Induktionsspule befestigt und mit einem Spiegelgalvanometer leitend verbunden. Der Hebel wurde so aufgestellt, dass die Spule in den Spalt der beiden Polschuhe hineinragte. Wurde der andere Hebelarm mit einer Schnur herabgezogen und so die Spule plötzlich aus dem Magnetfelde herausbewegt, so gab das Galvanometer einen Ausschlag, der mit einem Fernrohr an einer Skala abgelesen werden konnte.

Das Ganssche Etalon diente zum Aichen der Spule. Ein Teilstrich bedeutete bei einem bestimmten Vorschaltwiderstand eine Feldstärke von 265,4 Gauss. Die Ausmessung des Feldes des benutzten Elektromagneten geschah in der Weise, dass mittels der regulierbaren Widerstände die Stromstärken immer um $^1/_4$ Amp., später bei stärkeren Strömen um $^1/_2$ Amp. gesteigert, und dabei die Ausschläge des Galvanometers abgelesen wurden. Diese wurden mit der Zahl 265,4 multipliziert und ergaben so die Feldstärken bei den entsprechenden Stromstärken. Beide Daten wurden auf die Koordinaten eines rechtwinkeligen Systems auf-

getragen und die Kurve gezeichnet. Aus ihr liess sich dann für jede Stromstärke die Feldstärke ablesen.

Die Messungen wurden für gewöhnlich bei einer Feldstärke von 9000 Gauss ausgeführt, die sich mit einer Stromstärke von 3,05 Amp. erzielen liess. Die folgende Tabelle enthält die gemessenen Daten:

Amp. : Gauss	Amp. : Gauss	Amp. : Gauss
0,25 : 1088,14	2,25 : 8023,445	5,5 : 10663,08
0,5 : 2229,36	2,5 : 8467,74	6 : 10924,43
0,75 : 3476,74	2,75 : 8676,82	6,5 : 11079,24
1 : 4405,64	3 : 8938,17	7 : 11288,32
1,25 : 5383,81	3,5 : 9460,87	7,5 : 11499,4
1,5 : 6272,4	4 : 9722,22	8 : 11656,21
1,75 : 7004,18	4,5 : 10035,84	
2 : 7683,69	5 : 10349,46	

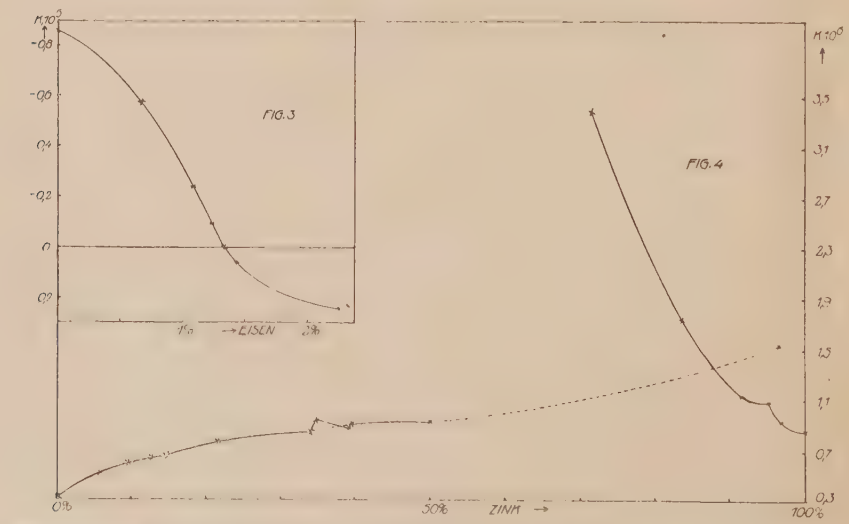
Messungen an Kupferzinklegierungen

Die Reihenfolge der Messungen bestimmte der Prozentgehalt an Kupfer. Das unter Borax geschmolzene reine Kupfer, von dem anzunehmen war, dass es annähernd oxydfrei sei, erwies sich als diamagnetisch. Die nächste Legierung zeigte noch stärkeren Diamagnetismus, und bei den folgenden stieg er mit dem Prozentgehalt an Zink auch weiter und war bei einem Gehalt von 50 % Kupfer höher gestiegen als bei reinem Zink, so dass also ein bestimmtes Maximum und dann wieder ein Abfallen der Suszeptibilität stattfindet. Die folgende Tabelle enthält in der ersten Vertikalreihe die Nummern in der Reihenfolge, in der die Legierungen gegossen wurden, in der zweiten die Prozentgehalte an Kupfer, in der dritten die spezifischen Gewichte und in der vierten die gemessenen und nach der vereinfachten Formel berechneten Magnetisierungskoeffizienten $\varkappa$ multipliziert mit 10^6.

No.	Cu %	spez. Gew.	$\varkappa \cdot 10^6$	Serie
1	100	8,20	0,32	I
2	94,33	8,83	0,53	I
3	90,34	8,71	0,59	I
4	87,59	8,66	0,698	I

No.	Cu %	spez. Gew.	$\varkappa \cdot 10^6$	Serie
5	85,47	8,61	0,642	I
6	78,38	8,53	0,77	I
7	66,04	8,07	0,86	I
10	65,40	8,4	0,95	II
11	60,89	8	0,87	II
8	60,50	8,33	0,91	II
12	56,484	7,97	var.	II
9	50,006	8,075	0,92 var.	I
13	49,567	8,072	var.	II
14	40,716	—	var.	II
15	38,30	7,980	var.	II
17	28,79	7,74	3,4	III
18	16,45	7,29	1,7	III
19	8,34	7,5	1,138	III
20	4,72	7,46	1,081	III
16	3,27	7,27	1,534	II [1])
21	3,17	7,25	0,937	III
22	0	7,15	0,84	III

In der folgenden Kurve sind auf der Abscisse die Gewichtsprozente, auf der Ordinate die Magnetisierungskoeffizienten aufgetragen.



[1]) Diese Legierung ist, wie die der Serie I und II nach der ersten Methode, also vom reinen Kupfer ausgehend, hergestellt worden.

Die Legierungen der ersten Serie, also No. 1 bis No. 9, liegen auf einer ziemlich gleichmässigen Kurve (a). Von der zweiten Serie liegen die ersten etwas abseits. Der Grund mag damit zusammenhängen, dass auch ihre spezifischen Gewichte nicht stimmen, wie aus der Tabelle zu ersehen ist. Nur die letzte passt offenbar wieder ganz gut hinein.

Eine überraschende Abweichung zeigt die Kurve (b) der Legierungen, die nach der zweiten Methode hergestellt sind. Sie gibt ein rapides Anwachsen der Suszeptibilität mit dem Kupfergehalt wieder, so dass z. B. eine Legierung mit 16,5 % Kupfer schon doppelt so stark diamagnetisch ist wie das Zink.

Der Grund mag wohl in der Herstellungsweise liegen. Bei ihr werden keine so hohe Temperaturen erreicht wie bei der ersten Methode. Es liegt somit nur ein Lösungsvorgang des Kupfers in dem Zink vor, nicht ein Schmelzen. Dadurch hat sich vielleicht eine besondere Modifikation gebildet, die besonders stark diamagnetisch ist. Eine andere Erklärung wäre auch folgende: Auf dem ersten Wege wurde das Kupfer zuerst allein geschmolzen und konnte so leicht Oxyd bilden. Da dieses paramagnetisch ist, drückt es den Diamagnetismus der Legierung herab, während auf dem zweiten Wege die Oxydbildung verhindert wird, da die Kupferkügelchen noch ungeschmolzen von dem flüssigen Zink umgeben werden und also mit der Luft nicht in Berührung kommen.

Ueber diese Abhängigkeit der Suszeptibilität von der Herstellungsweise der Zink-Kupferlegierungen werden zurzeit die Untersuchungen am hiesigen physikalischen Institut fortgesetzt.

Metamagnetismus.

Bei der weiteren Verfolgung der Serie II zeigte sich die bereits in der Einleitung genannte Erscheinung, die stark an den Ferromagnetismus des Eisens erinnerte, nämlich die Veränderlichkeit der Suszeptibilität mit der Feldstärke. Die Legierung 13, also die 4te der zweiten Serie erwies sich in schwachem Felde als positiv magnetisch, erreichte bei einer bestimmten Feldstärke ein Maximum des Paramagnetismus, ging bei stärker werdendem Felde auf den Nullpunkt und schliesslich wurde sie negativ magnetisch. Man kann diese Legierung also weder para- noch diamagnetisch nennen. Es möge diese Eigenschaft deshalb als Metamagnetismus bezeichnet werden.

Unter den folgenden Kurven veranschaulicht 13a die eben genannte Aenderung der Suszeptibilität.

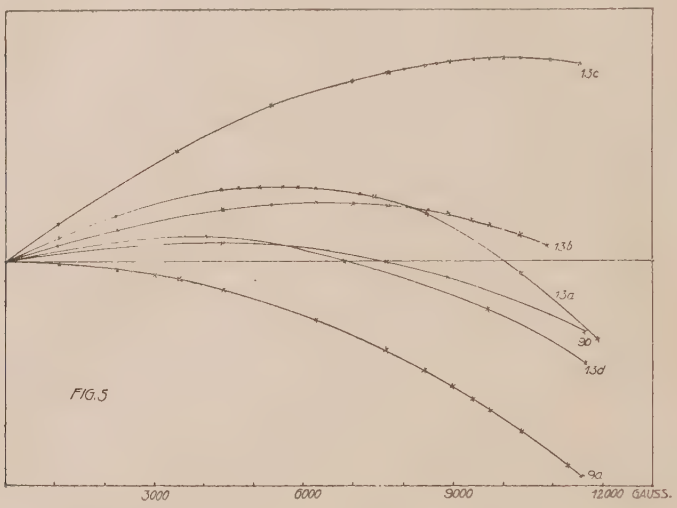


FIG. 5

Auf der Abscisse sind die Feldstärken abgertagen und auf der Ordinate die Ablenkungen. Es genügen diese, da bei ein und derselben Legierung in unserer Formel (1) Seite 147 sie allein sich mit den Feldstärken ändern, die anderen Grössen aber konstant angenommen sind. Wenn $\varkappa$ selbst variabel, so ist diese Formel nicht mehr anwendbar. Der Verlauf von $\varkappa$ mit den Feldänderungen lässt sich nur qualitativ aus ihr entnehmen. Die Kurve stellt also nur qualitativ die Abhängigkeit der Suszeptibilitäten von den Feldstärken dar. Sie müsste bei konstanter Suszeptibilität eine Parabel sein, wie sie z. B. die Legierung 9, deren genauere Daten weiter unten angeführt sind, vor der Behandlung aufweist.

Jedoch die Kurve selbst blieb auch nicht konstant. Nach längerem Exponieren der Legierung in dem Magnetfelde neigte sie sich immer mehr der positiven Seite zu, so dass schliesslich der Diamagnetismus nicht mehr erreicht wurde. Dabei nahm sie einmal die Lage von 13b ein. Durch Glühen der Legierung aber ging sie wieder zurück in die Lage von 13c. Durch nachmaliges Glühen und Abschrecken wurde die Legierung sogar vollständig diamagnetisch. Dagegen stellte sich nach Glühen und langsamem Abkühlen der Metamagnetismus wieder ein, wie ihn die Kurve 13d veranschaulicht.

Die 9. Legierung, also die letzte der ersten Serie, hatte zufällig fast die gleiche Zusammensetzung, zeigte aber vor der Hand nicht dieselbe Erscheinung. Sie war rein diamagnetisch und ihre Suszeptibilität eine Konstante. Ihre Kurve 9a ist eine genaue Parabel, denn es betragen z. B. die Ablenkungen bei 3000, 6000 und 9000 Gauss 4,5, 22 und 49,5 Teilstriche. Sie verhalten sich also wie 1 : 4 : 9, nämlich wie die Quadrate der dazugehörigen Feldstärken. Auch die spezifischen Gewichte von 9 und 13 stimmten fast überein, ein Zeichen, dass beide Legierungen gut geraten waren.

Wie schon gesagt, konnte die Legierung 13 durch Abschrecken diamagnetisch gemacht werden. Es lag darum der Gedanke nahe, dass sich die 9te zu schnell abgekühlt hatte, worauf beim Giessen nicht geachtet worden war, und dass durch geeignete Behandlung auch bei ihr der Metamagnetismus noch zu erreichen sei. Sie wurde deshalb genau so geglüht und langsam abgekühlt wie die Legierung 13, und da stellte sich wirklich auch bei ihr der Metamagnetismus ein. Die Kurve 9b gibt seinen genauen Verlauf wieder. Variable Suszeptibilität zeigten auch die Legierungen 12, 14 und 15. Da sie aber nicht gut geraten waren, so wurden die genaueren Messungen nur an 9 und 13 vorgenommen.

Die Ursache des Metamagnetismus.

Die neu beobachtete Erscheinung machte es notwendig, erst einmal ihre Ursache zu erforschen. Wie schon gesagt, musste man sofort an die Sättigungserscheinungen des Eisens denken. Diese bedeuten auch eine Abhängigkeit der Suszeptibilität vom Felde, aber in dem Gebiete äusserst starken Paramagnetismus. Hier bei unseren metamagnetischen Legierungen fällt die Erscheinung in das Gebiet äusserst schwacher Magnetisierbarkeit, in die Nachbarschaft magnetischer Indifferenz, die von der starken Verdünnung, in der sich das Eisen befindet, herrühren kann. Dieser Erklärungsversuch ist aber durchaus nicht so einfach, wie er auf den ersten Blick erscheinen könnte. Es ist keineswegs eine allgemeine Eigenschaft genügend stark verdünnten Eisens, Metamagnetismus zu erzeugen. Das haben Untersuchungen an Zink-Eisen und Kupfer-Eisen gezeigt.

Einfluss von Eisenbeimengungen auf reines Zink und reines Kupfer.

Zink-Eisen-Legierungen.

Zu den Untersuchungen von Zinkeisen dienten sechs Legierungen, die auf besondere Weise hergestellt waren. Wie schon aus der Herstellung der Kupfer-Zink-Legierungen nach der zweiten Methode zu ersehen ist, löst sich ein Metall mit höherem Schmelzpunkt in einem anderen mit niederem nur, wenn es in fein verteilter Form eingebracht wird. Es musste darum das Eisen in Pulverform zugesetzt werden. Damit es aber beim Einbringen nicht verbrannte, wurde es vorher mit Salmiak innig vermischt. Unter fortwährendem Umrühren wurde es dann ganz allmählich in das flüssige Zink geschüttet. Auf diese Weise wurde eine Legierung hergestellt mit einem Zusatz von voraussichtlich 5 % Eisen. Wie später die Analyse ergab, die, wie auch die anderen Herr Professor Dr. R. H. Weber selbst übernahm, enthielt sie nur 4,5 % Eisen, was wegen der Oxydschicht der kleinen Eisenkörner erklärlich ist. Diese Legierung wurde als Grund-Legierung benutzt, indem immer eine gewogene Menge zum reinen Zink hinzugesetzt wurde. Im schon legierten Zustande mischt sich das Eisen ohne Verlust und so war nur diese eine Analyse nötig. Die einzelnen Legierungen wurden in der Weise gegossen, dass bei jeder folgenden immer etwas mehr Eisen hinzugesetzt wurde, bis schliesslich der Diamagnetismus des Zinks von dem Paramagnetismus der Eisenbeimengen übertroffen wurde.

Die Beobachtungen der Suszeptibilität.

Die Suszeptibilität einer jeden Legierung wurde bei drei verschiedenen Feldstärken, nämlich bei 3000, 6000 und 9000 Gauss, beobachtet. Da sich mit diesen bei ein und derselben Legierung nur die Ausschläge in unserer Formel ändern, so genügte es, deren Verhältnis mit dem der Feldstärken oder bequemer mit dem ihrer Quadrate zu vergleichen. Diese verhalten sich wie 1 : 4 : 9. Die folgende Tabelle enthält die Prozentgehalte an Eisen, die Ausschläge einer jeden Legierung bei den drei gewählten Feldstärken in einer 41,3fachen Vergrösserung und die berechneten Suszeptibilitäten.

No.	% Eisen	Ausschläge bei Gauss			$\varkappa \cdot 10^6$
		3000	6000	9000	
1	0	— 7	— 28	— 63	— 0,86
2	0,675	— 4,6	— 19	— 42	— 0,58
3	1,08	— 2	— 8	— 17	— 0,24
4	1,26	— 0,8	— 3,3	— 7,5	— 0,10
5	1,35	0	0	0	0
6	1,44	+ 0,5	+ 2	+ 4,5	0,06
7	2,25	+ 2	+ 8	+ 18	0,24

Wie aus ihr leicht zu ersehen ist, zeigte sich bei den Ausschlägen sämtlicher Legierungen ziemlich genau das konstante Verhältnis 1 : 4 : 9, also das der Quadrate der Feldstärken. Daraus geht hervor, dass bei den Zink-Eisenlegierungen die Suszeptibilitäten Konstanten sind. Sie wurden berechnet bei einer Feldstärke von 9000 Gauss und als Ordinaten der Kurve in Figur 3 auf Seite 150 eingetragen. Für das reine Zink, das bei 9000 Gauss einen Ausschlag von 63 Teilstrichen zeigte, mag die Rechnung genauer durchgeführt werden.

Da $H_0 = 0$ ist, so lautet die Formel: $\varkappa = \frac{2\,Mg}{H^2 q} \cdot \frac{s}{l}$

$$s \cdot \frac{t}{413} \cdot$$

$$\varkappa = \frac{2\,g}{H \cdot l \cdot 413} \cdot \frac{Mt}{q} = C \frac{Mt}{q}.$$

Es wird $\frac{2\,g}{H \cdot l \cdot 413} = C$ gesetzt, da es auch für die anderen Legierungen denselben Wert hat.

Die Werte eingesetzt, ist

$$\varkappa = \frac{2 \cdot 981}{9000^2 \cdot 228 \cdot 413} \cdot \frac{27{,}39998 \cdot 63}{0{,}357 \cdot 1{,}44}$$

$$\varkappa = 0{,}8638 \cdot 10^{-6}.$$

Nach Landolt und Börnstein beträgt $\varkappa$ für Zink $0{,}85 \cdot 10^{-6}$, nach Kohlrausch $0{,}9 \cdot 10^{-6}$. Daraus kann man ersehen, dass die angewandte Methode gute Werte gibt.

Um noch einmal das Resultat der Untersuchungen an den Zink-Eisenlegierungen kurz zusammenzufassen, so ist festgestellt worden, dass bei keiner der Metamagnetismus auftritt und dass zur magnetischen Indifferenz ein Gehalt von 1,35 % Eisen erforderlich ist. Da diese Legierungen bei ihrer Herstellung nur

wenig über den Schmelzpunkt des reinen Zinks erwärmt worden sind, so könnte man vielleicht gerade hier bei den Zink-Eisenlegierungen annehmen, dass das Eisen seine Sättigungseigenschaften eher beibehielt als bei den Legierungen, die einer höheren Temperatur zu ihrer Herstellung bedürfen.

Kupfer-Eisenlegierungen.

Die Reihe der Kupfer-Eisenlegierungen begann wieder mit dem reinen Kupfer. Beim ersten Guss wurde kein Desoxydationsmittel angewendet. Da man auch annehmen konnte, das schon früher beobachtete Spritzen des flüssigen Kupfers beim Giessen ohne Desoxydationsmittel rühre von etwaigen Feuchtigkeiten her, so wurden für die Kupfergüsse die Formen in eisernen Rahmen hergestellt, längere Zeit getrocknet und unmittelbar vor dem Guss vollständig durchgeglüht. Jedoch die Oxydbildung wurde dadurch nicht verhindert, wenn auch das Spritzen ein wenig nachliess. Der erste Guss (B)[1]) zeigte vollständigen Paramagnetismus. Beim zweiten wurde Borax angewendet und das Kupfer in einem neuen Graphittiegel geschmolzen. Er war diamagnetisch und zeigte einen Ausschlag von — 25. Dieser ist wahrscheinlich infolge der doch nicht ganz verhinderten Oxydbildung noch zu klein, um die richtige Suszeptibilität zu ergeben.

Von den beiden Güssen war also der erste paramagnetisch, der zweite diamagnetisch. Dies könnte seinen Grund aber auch in verschieden starken Eisenbeimengungen haben. Um dies festzustellen, hat Herr Professor Dr. R. H. Weber beide Güsse auf Eisen hin genau analysiert und es ergab sich für den ersten ein Eisengehalt von 0,39 ‰, beim zweiten von 0,28 ‰. Der Unterschied beträgt also 0,11 ‰. Dies ist eine zu geringe Menge, als dass sie die Ursache der verschiedenen Magnetismen der beiden Güsse sein könnte. Wie später gezeigt wird, ist eine Legierung (B d 6) mit 0,55 ‰ noch vollständig diamagnetisch.

Es wurden noch drei weitere Güsse unter Borax im Graphittiegel hergestellt, allein der Diamagnetismus war bei ihnen nicht zu erreichen.

Beim nächsten Guss (B b 1) wurde dann Aluminium als Desoxydationsmittel verwendet, indem 1 % davon in das ge-

[1]) Die eingeklammerten Zahlen oder Buchstaben bedeuten die Zeichen der Legierungen in der Sammlung.

schmolzene Kupfer geworfen wurde. Dabei wurde, worauf auch schon in der Metallographie von C. H. Desch aufmerksam gemacht worden ist, ein hoher Temperaturanstieg beobachtet, denn die flüssige Masse wurde ganz weissglühend. Dies beruht, wie C. H. Desch ausführt, auf der Verbindungswärme des Aluminiums mit dem Sauerstoff und nicht, wie man früher annahm, auf der mit dem Kupfer. Der Ausschlag, den dieser Guss zeigte, war — 36, mithin etwas grösser als der des vorigen, aber immer noch nicht ausreichend. Die Suszeptibilität betrug, nach der vereinfachten Formel ausgerechnet, $-0{,}577 \cdot 10^{-6}$. Nach Kohlrausch beträgt sie $-0{,}7 \cdot 10^{-6}$ und nach Landolt gar $-0{,}8 \cdot 10^{-6}$.

Bei anderen Güssen mit Aluminium war der Diamagnetismus wieder nicht mehr zu erreichen. Das aber war jedenfalls festgestellt worden, dass er unter günstigen Umständen mit unsern Mitteln zu erreichen war und dass sein Wert sich dem im Lehrbuch von Kohlrausch angeführten ziemlich näherte.

Vor allen Dingen aber war es wichtig, herauszufinden, bis zu welchem Eisengehalt die Legierung noch diamagnetisch ist. Zu diesem Zwecke wurde versucht, Legierungen mit einem bestimmten Eisengehalt herzustellen und zwar wieder mittels einer Grundlegierung. Jedoch bei der Herstellung dieser Kupfer-Eisengrundlegierung verbrannte das Eisen beim Einbringen in das flüssige Kupfer infolge der hohen Temperatur fast vollständig. Durch die Analyse konnte nur ein äusserst geringer Eisengehalt festgestellt werden. Es wurden darum noch weitere Analysen ausgeführt. Diese hatten alle ganz verschiedene Ergebnisse. So kam denn also noch hinzu, dass das Eisen ungleichmässig in dem Kupfer verteilt war. Es wurden trotzdem mittels dieser Grundlegierung einige Legierungen hergestellt und zwar in derselben Weise wie beim Zink nur mit dem Unterschied, dass Desoxydationsmittel angewendet wurden. Eine davon, (B d 6) die mit einem Zusatz von Aluminium zur Verhinderung der Oxydbildung im Porzellantiegel geschmolzen war und von der anzunehmen war, dass sie eine gewisse Menge Eisen enthielt, wurde genau analysiert und ein Gehalt von 0,55 ‰ festgestellt. Ihr Ausschlag betrug — 22. Die anderen waren zum Teil paramagnetisch, zum Teil diamagnetisch. Jedoch von Metamagnetismus war bei keiner etwas zu erkennen.

Um auch hier bei den Kupfer-Eisen-Legierungen noch einmal das Ergebnis der Untersuchungen kurz zusammenzufassen, so ist wenigstens erwiesen, dass sich bei keiner der Metamagnetismus

zeigte, und dass bei einem Gehalt von 0,55 ‰ Eisen die Legierungen noch diamagnetisch sind.

Wie weit der Eisengehalt gehen darf, um vollständige Indifferenz hervorzurufen, soll späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben, wenn es gelungen sein wird, die Oxydbildung noch energischer zu bekämpfen. Dann werden sich auch wohl dieselben Resultate ergeben, wie sie Professor Sahmen erzielt hat, der in einem Artikel der Zeitschrift für anorganische Chemie, Band 27 (1908), Seite 1, sagt: „Die Legierung mit 98,7 % Kupfer war bei Zimmertemperatur magnetisierbar, die Legierung mit 99 % Kupfer dagegen nicht. Aber auch die Legierung mit 97,5 % Kupfer war so schwach magnetisch, dass die Umwandlungskurve der magnetisierbaren kupferreichen Mischkristalle in nichtmagnetisierbare nicht bestimmt werden konnte.“ Auch von einer Veränderlichkeit der Suszeptibilität ist nichts erwähnt.

Als gemeinsames Ergebnis für beide Metalle steht fest, dass sie, jedes für sich allein mit Eisen vermischt keinen Metamagnetismus aufweisen und dass die Eisenbeimengungen beim Zink nach eigenen Forschungen, beim Kupfer nach Professor Sahmen in die Prozente gehen müssen, um Indifferenz zu verursachen.

Die Ursache des Metamagnetismus war also auf anderen Wegen zu suchen. Es gab deren zwei: Entweder war das Eisen überhaupt nicht schuld, sondern ein anderer Zusatz und da kam nur das Borax allgemein in Betracht, oder der Metamagnetismus ist nur eine Eigenschaft der Kupfer-Zinklegierungen. Was die erste Möglichkeit anbelangt, so waren die Kupfergüsse unter Borax bereits als diamagnetisch festgestellt. Ein Zinkguss unter Borax zeigte ebenfalls unveränderten Diamagnetismus. Es blieb also nur die zweite Möglichkeit, dass der Metamagnetismus nur in den Legierungen auftritt. Doch auch bei diesen handelte es sich darum, ob das Eisen oder das Borax die Ursache sei. Um dies herauszufinden, wurden Untersuchungen an einer grossen Anzahl von Messinglegierungen mit verschiedenen Beimengungen angestellt.

Kupfer-Zink-Legierungen mit verschiedenen Zusätzen.

Das Metall wurde teils frisch für den betreffenden Guss, teils aus vorher bereits gegossenen und durch Analyse bestimmten Grundlegierungen genommen.

a) Reines Messing.

Es wurden zunächst eine grössere Anzahl Messinggüsse ohne jeden Zusatz im Porzellantiegel mit den verschiedensten Zusammensetzungen gemacht. Sie erwiesen sich alle als vollständig diamagnetisch. Genauere Messungen wurden an ihnen nicht vorgenommen, da es nur darauf ankam, zu sehen, ob sie metamagnetisch waren. Drei Legierungen wurden genauer beobachtet. Die erste (A a 1) im Porzellantiegel geschmolzen mit einem Kupfergehalt von 50 % zeigte einen Ausschlag von — 100, der sich auch nach Glühen und langsamem Abkühlen nicht änderte. Die zweite (a 2) mit 45 % Kupfer zeigte unter denselben Bedingungen einen Ausschlag von — 105.

Die dritte (a 3) wurde erst frisch zusammengesetzt zur Hälfte aus Kupfer und im Tontiegel geschmolzen. Sie zeigte — 99, also etwas weniger als die erste. Das kann seinen Grund darin haben, dass bei der frischen Zusammensetzung vielleicht etwas mehr Zink verloren gegangen ist und sie darum als eine kupferreichere weniger stark diamagnetisch ist, oder auch darin, dass das flüssige Metall vielleicht einen Körper mit entgegengesetztem Magnetismus aus dem Tiegel herausholt, der dann den Diamagnetismus der Legierung herabdrückt. Jedenfalls, das stand fest, dass reines Messing nur diamagnetisch ist.

b) Messing mit Borax.

Die Legierungen No. 13 und 9 aus den ersten Serien, bei denen der Metamagnetismus zuerst beobachtet, waren in derselben Weise hergestellt, wie die unter a) angeführten, nur mit dem Unterschied, dass sie unter Borax geschmolzen worden waren. Wenn sie also den Metamagnetismus zeigen, die erstere aber nicht, so war die Ursache doch nur im Borax zu suchen.

Da war es aber wieder die Frage, ob in seinen chemischen oder mechanischen Eigenschaften. In letzterem Falle müsste auch eine andere Deckflüssigkeit dieselbe Wirkung haben, z. B. Kochsalz. Dies hat sie aber nicht, wie aus einer unter einer solchen geschmolzenen Legierung (b′) zu ersehen war. Sie zeigte einen Ausschlag von — 98, war also rein diamagnetisch.

Es blieben somit nur noch die chemischen Eigenschaften des Borax. Doch auch da gab es wieder zwei Möglichkeiten, entweder geht das Bor des Borax mit dem Messing Verbindungen

ein, denen der Metamagnetismus eigentümlich ist, oder es schafft irgend welche Veränderungen.

Was nun die erste Möglichkeit anbelangt, so erscheint es als höchst unwahrscheinlich, dass ein diamagnetischer Körper, wie es das Bor ist, mit zwei anderen diamagnetischen Körpern einen paramagnetischen geben kann.

Es bleibt also nur noch die zweite Möglichkeit, dass das Borax irgend welche Umwandlungen schafft. Da käme z. B. die Oxydbildung des Kupfers in Betracht. Allein, dies ist nicht gut denkbar, da beim Kupferguss das Borax doch gerade zur Verhinderung der Oxydbildung angewendet wird.

Als einzige Möglichkeit bleibt dann nur noch, dass das Borax aus dem Tontiegel irgend einen para- oder gar ferromagnetischen Bestandteil herausholt, oder falls es das flüssige Metall selbst schon tut, ihn derartig umwandelt. Für diese letzte Hypothese, dass es nur eine Umwandlung hervorruft, spricht dann noch der Umstand, dass bei (a 3) auch schon ein Rückgang des Diamagnetismus beobachtet wurde. Für einen solchen Bestandteil kam vor allen Dingen das Eisen in Betracht. Wie sich durch Untersuchung feststellen liess, enthielten die Tontiegel wirklich Verunreinigungen von Eisen. Diese müssen von dem flüssigen Metall aufgenommen worden sein und die Aenderung mit dem Borax zusammen verursacht haben. Um dies zu beweisen, wurde eine zweite Reihe (b) Güsse unter Borax hergestellt.

War unsere Hypothese richtig, so durfte bei einem im Porzellantiegel, der sicher kein Eisen enthält, unter Borax geschmolzenen Gusse der Metamagnetismus nicht auftreten, da ja aus dem Porzellantiegel kein Eisen herauszuholen war. Ein solcher Guss, der (b 1) erst frisch zur Hälfte aus Kupfer zusammengesetzt wurde, zeigte in der Tat nur Diamagnetismus und zwar einen Ausschlag von —90, der sich auch nach der Behandlung durch Glühen und langsames Abkühlen als unverändert erwies.

Ebenso zeigte eine fertige Legierung von 50 % im ungebrauchten Graphittiegel geschmolzen (b 2) einen Ausschlag von —94. Im gebrauchten Graphittiegel dagegen zeigte allerdings eine erst frisch zusammengesetzte Legierung (b 3) vollständigen Paramagnetismus, muss also aus dem gebrauchten Tiegel Eisen aufgenommen haben. Wie die Untersuchung ergab, enthält das Graphit auch Eisen. In dem ungebrauchten hat die bereits fertige Legierung infolge der weniger hohen Temperatur, die zum

Schmelzen nötig war und der noch unbeschädigten Politur der Innenwand des Tiegels kein Eisen herausholen können, wohl aber aus dem gebrauchten, indem durch das frische Zusammensetzen eine viel höhere Temperatur erreicht wurde und die Politur bereits angegriffen war.

Vier weitere Legierungen mit Borax wurden im Tontiegel geschmolzen. Die erste (b 4) enthielt 50,68 % Kupfer und zeigte zuerst einen Ausschlag von −73. Das ist schon weniger als ähnliche Güsse, im Porzellantiegel geschmolzen, ergaben. Und in der Tat trat nach dem Glühen und Abkühlen der Metamagnetismus auf. Es ergab sich

bei 3200 Gauss + 5 Ausschlag
„ 5200 „ 0 „
„ 9000 „ −31 „

Die zweite (b 5) mit 45 % Kupfer gab einen Ausschlag von −98, der auch nach der Behandlung sich nicht änderte. Das kam wohl daher, dass die Legierung nicht lange genug flüssig erhalten und darum noch nicht genügend Eisen herausgeholt worden war. Die nächste (b 6) nämlich mit genau derselben Zusammensetzung, die nur etwas länger flüssig erhalten worden war, zeigte wenigstens schwachen Metamagnetismus, nämlich

bei 1850 Gauss + 1 Ausschlag
„ 9000 „ −56 „

Einen Metamagnetismus stärker nach der paramagnetischen Seite hin zeigte die folgende (b 7), die erst frisch zur Hälfte aus Kupfer susammengesetzt wurde, nämlich

bei 9000 Gauss + 42,7 Ausschlag
„ 9750 „ + 43,5 „
„ 11800 „ + 40,25 „

Hier war infolge der frischen Zusammensetzung eine bedeutend höhere Temperatur erreicht und die Masse auch viel länger flüssig erhalten worden. Die Tabelle zeigt zwar nicht den Durchgang durch den Nullpunkt, aber ein deutliches Abnehmen des $\varkappa$ mit dem Felde. Die Magnetisierbarkeit liegt schon zu stark auf der paramagnetischen Seite, als dass der Uebergang in den Diamagnetismus erreicht werden könnte.

Nun war durch Analyse festgestellt worden, dass die Legierungen, die im Tontiegel ohne Borax geschmolzen waren, und also keinen Metamagnetismus zeigten, ebenso viel Eisen enthalten wie die unter Borax geschmolzenen. Daraus geht

hervor, dass nicht das Borax das Eisen aus dem Tontiegel herausholt, sondern dass das flüssige Metall es selbst schon tut. Die Wirkung des Borax besteht somit offenbar allein darin, den Einfluss des von dem flüssigen Metall aus dem Tontiegel herausgeholten Eisens in der Legierung gewissermassen zu stärken. Aus den späteren Untersuchungen wird ein solcher Einfluss dann noch klarer. Unsere letzte Hypothese war also hiermit bewiesen.

Eine Frage lag jetzt äusserst nahe, nämlich, ob ein ähnlicher Einfluss des Bor vielleicht schon anderweitig beobachtet worden sei, und in der Tat zeigt das Bor bei den Häuslerschen Legierungen ähnliche Eigenschaften. Tritt nämlich zu den Kupfer-Manganlegierungen Bor hinzu, so wird die Magnetisierbarkeit bedeutend verstärkt und dieser Umstand gerade spricht für die Richtigkeit unserer Hypothese. Doch nicht allein das Bor, sondern auch Aluminium, Arsen, Antimon, Wismut und Zinn üben den verstärkenden Einfluss bei den Häuslerschen Legierungen aus. Hatten wir es hier mit denselben Eigenschaften zu tun, so musste sich das Bor auch durch eins der anderen ersetzen lassen. Es wurde das Aluminium gewählt.

c) Messing mit Aluminium.

Das Aluminium an sich ist paramagnetisch. Sein Magnetisierungskoeffizient beträgt nach Kohlrausch und Landolt $+ 1{,}8 \cdot 10^{-6}$ auf das Volumen bezogen, hält also dem von Messing, dessen $\varkappa = - 1{,}4 \cdot 10^{-6}$ nach der vereinfachten Formel ausgerechnet worden ist, ungefähr die Wage. Da es aber ein bedeutend geringeres spezifisches Gewicht besitzt und ausserdem doch nur zu dem Eisen hinzukommen sollte, so durfte man nur wenig Gewichtsprozente nehmen, wenn man nicht rein paramagnetische Legierungen erzielen wollte. Es wurden daher immer höchstens nur 3 % Al hinzugesetzt und vier Güsse von 50 %igem Messing in den verschiedenen Tiegeln gemacht. Der erste (c 1) wurde im Porzellantiegel geschmolzen. Da das Porzellan ja gar kein Eisen enthält, so war Diamagnetismus zu erwarten und in der Tat zeigte er einen Ausschlag von — 100.

Zwei Güsse wurden im Tontiegel geschmolzen. Beim ersten (c 2) wurden nur $2^1/_2$ % Aluminium hinzugesetzt, beim zweiten (c 3) wieder 3 %. Beide zeigten den erwarteten Metamagnetismus und zwar der erste:

bei	5500	Gauss	+ 32	Ausschlag
„	9000	„	+ 25	„
„	11550	„	0	„
„	11900	„	— 6	„

der zweite:

bei	6000	Gauss	+ 24	Ausschlag
„	9000	„	+ 15	„
„	10500	„	0	„
„	11550	„	— 15	„

Ein vierter Guss (c 4) wurde noch im Graphittiegel hergestellt mit einem Zusatz von 3 % Aluminium. Auch er erwies sich als metamagnetisch. Er zeigte

bei	4150	Gauss	+ 23	Ausschlag
„	9000	„	+ 10	„
„	9850	„	0	„
„	11900	„	— 27	„

Es war immer noch nicht als ganz sicher bewiesen, dass das Eisen gerade dieser paramagnetische Körper sei. War es wirklich der Fall, so musste der Metamagnetismus auch bei den im Porzellantiegel unter Borax oder mit Aluminium geschmolzenen Legierungen durch einen bestimmten Zusatz von Eisen zu erreichen sein. Da das Giessen mit Aluminium bequemer war, so wurde dieses gewählt.

d) Messing mit Aluminium und Eisen.

Zunächst wurde wieder eine Zink-Eisengrundlegierung in der schon oben beim Zink beschriebenen Weise hergestellt und genau analysiert. Sie enthielt 4,65 % Eisen und wurde genau wie beim Zink dazu verwandt, das Eisen den einzelnen Legierungen ohne Verlust hinzuzusetzen. So wurden im Porzellantiegel zwei 50 %ige Messinggüsse mit 2,5 % Aluminium geschmolzen. Zu dem ersten wurden 0,186 ‰ Eisen hinzugesetzt. Es erwies sich als zuviel, denn der Ausschlag betrug + 205. Zu dem zweiten wurde deshalb nur halb so viel Eisen hinzugesetzt, also 0,093 ‰. Dieser Zusatz war gerade richtig. Die Legierung zeigte den Metamagnetismus und zwar

bei	6600	Gauss	+ 40	Ausschlag
„	9000	„	+ 37	„
„	11600	„	+ 18	„

Aus den vorhergehenden Untersuchungen ist zu ersehen, dass das Aluminium denselben Einfluss hat wie das Bor. Da auch bei den Häuslerschen Legierungen beide Metalle gleiche Eigenschaften aufweisen, so ist wohl zur Genüge erwiesen, dass wir es hier mit denselben wie bei den Häuslerschen Legierungen zu tun haben. Dazu kommt noch eine andere Analogie mit diesen, nämlich die Eigenschaft, dass beide durch Abschrecken von einer hohen Temperatur vollständig unmagnetisch gemacht werden können.

e) Messing mit Eisen allein.

Wenn Borax und Aluminium wirklich nur eine verstärkende Wirkung hatten — wie man sich eine solche zu denken hat, soll hier unerörtert bleiben. Darüber müssen weitere Untersuchungen entscheiden — so musste man noch einen Schritt weiter gehen können. Dann musste nämlich der Metamagnetismus auch durch einen grösseren Zusatz von Eisen allein zu erreichen sein. Um die Richtigkeit dieser Annahme zu beweisen, wurden wieder eine Anzahl von Legierungen hergestellt, von denen fünf von ein und derselben Grundlegierung im Porzellantiegel, die anderen im Tontiegel geschmolzen wurden.

Von den genannten fünf erhielt die erste (e 1) einen Zusatz von 0,186 ‰ Eisen. Sie zeigte einen Ausschlag von — 48. Der Zusatz war also zu gering. Er wurde daher bei der nächsten (e 2) verdoppelt, betrug also 0,372. Dies erwies sich als zuviel. Die Legierung war vollständig paramagnetisch. Es musste daher der Zusatz wieder verringert werden. Um Material zu sparen, wurden gleiche Gewichtsteile dieser beiden zu einer dritten (e 3) zusammengeschmolzen, die somit einen Gehalt von 0,279 ‰ Eisen aufwies. Auch sie erwies sich noch als paramagnetisch. Der Ausschlag betrug + 191. Nochmals wurde die Mitte gewählt zwischen der ersten und der dritten und mittels der letzteren eine vierte (e 4) gegossen, die einen Gehalt von 0,233 ‰ Eisen hatte. Diese schliesslich zeigte den Metamagnetismus und zwar

bei 7150 Gauss + 20 Ausschlag
„ 9000 „ + 21 „
„ 11600 „ + 18 „

Zur Sicherheit wurde noch ein Guss (e 5) derselben Messing-Grundlegierung gemacht und zu diesem frisch 0,233 ‰ Eisen aus der Zink-Eisengrundlegierung hinzugesetzt. Er zeigte gleichfalls den erwarteten Metamagnetismus, und zwar

bei 5500 Gauss + 16 Ausschlag
„ 9000 „ + 10 „
„ 11600 „ — 8 „

Der Zusatz von 0,233 ‰ erwies sich also als richtig, um den Metamagnetismus hervorzurufen, wohl gemerkt im Porzellantiegel.

In Tontiegeln war schon früher die für den Metamagnetismus nötige Eisenmenge ausprobiert worden. Es wurde mit einem Zusatz von 0,9 ‰ begonnen. Das stand wohl schon als sicher fest, dass bei Messing bedeutend weniger Eisen nötig sei, als beim Zink, um den Einffuss zu verspüren, und es wurde deshalb diese äusserst geringe Menge von 0,9 ‰ gewählt. Doch auch sie erwies sich noch als viel zu gross, denn die Legierung zeigte starken Paramagnetismus. Es wurde deshalb für die nächste Legierung nur die Hälfte Eisen, also 0,45 ‰ gewählt. Da aber doch diese Menge als äusserst klein erschien und die Möglichkeit vorhanden war, dass der Tiegel vielleicht besonders stark eisenhaltig sei, so wurde er erst vorher ausprobiert. Es wurde eine Legierung ohne Zusatz darin geschmolzen und beobachtet. Sie erwies sich als durchaus diamagnetisch. In dem so ausprobierten Tiegel wurde dann die nächste Legierung (e 7) mit dem Eisenzusatz von 0,45 ‰ gegossen. Auch sie zeigte vollkommenen Paramagnetismus. Die zugesetzte Eisenmenge war also immer noch zu gross; deshalb wurde bei der folgenden (e 8) mit dem Zusatz gleich auf 0,09 ‰ zurückgegangen. Sie wurde durch Zusammenschmelzen eines Teiles von (e 7) mit vier Teilen der eisenfreien fertigen Grundlegierung hergestellt. Sie zeigte einen Ausschlag von — 100, enthielt also zu wenig Eisen. Es wurde wieder einen Schritt zurückgegangen und eine Legierung (e 9) mit einem frischen Zusatz aus der Zink-Eisengrundlegierung von 0,18 gegossen. Sie enthielt also doppelt soviel Eisen wie die vorhergehende. Das war wieder zuviel. Die Legierung erwies sich als vollständig paramagnetisch. Sie wurde mit gleicher Menge der Messinggrundlegierung zusammengeschmolzen zu einer folgenden (e 10), so dass deren Eisenzusatz wieder 0,09 ‰ betrug, um nochmals zu sehen, ob dies nicht ausreichte. Der Ausschlag betrug — 90. Damit war wenigstens festgestellt, dass eine metamagnetische zwischen denen mit einem Zusatz von 0,09 ‰ und 0,18 ‰ zu suchen ist. Gewählt wurde die Mitte, also 0,135 ‰ und eine neue Legierung mit diesem Zusatz gegossen. Sie zeigte endlich den Metamagnetismus und zwar

bei 1900 Gauss + 2,5 Ausschlag
„ 3450 „ 0 „
„ 9000 „ — 46 „

Der Eisenzusatz von 0,135 ‰ war also bei den Güssen im Tontiegel der richtige, um den Metamagnetismus zu erzeugen. Bei den im Porzellantiegel betrug er 0,233. Der Unterschied beträgt annähernd 0,1 ‰ und diese Menge ist es, die dann wahrscheinlich von dem flüssigen Metall aus dem Ton herausgeholt wird.

Um auch hier bei dem Messing das Ergebnis der Untersuchungen noch einmal kurz zusammenzufassen, so kann man erstens wohl als sicher feststehend annehmen, dass der Metamagnetismus durch das Eisen in Kupferzink hervorgerufen wird und, da er beim Abschrecken in vollständigen Diamagnetismus umgewandelt wird und bei längerem Exponieren der Legierung im magnetischen Felde sich mehr nach der positiven Seite neigt, wahrscheinlich mit den Sättigungserscheinungen zusammenhängt.

Zweitens ist gezeigt, dass die Eisenbeimengungen nur in die Promille zu gehen brauchen, um eine Umwandlung hervorzurufen. Das liesse sich vielleicht dadurch erklären, dass das Messing durch gelöstes Kupferoxyd indifferent gemacht ist. Das Borax verhindert die Oxydation vielleicht gerade soweit, dass dies erreicht wird. Die kleinen Eisenbeimengungen überlagern darüber den Metamagnetismus.

f) Messing mit Aluminium allein.

Einen indirekten Beweis für die Annahme, dass das Eisen mit seinen Sättigungserscheinungen die Ursache des Metamagnetismus sei, konnten Legierungen liefern, in denen statt des Eisens ein anderer paramagnetischer dem diamagnetischen Kupferzink die Wage hielt. Zu diesem Zwecke wurde, um Eisen auf jeden Fall fern zu halten, im Porzellantiegel 50 %iges Messing mit Aluminium zusammengeschmolzen. Die erste dieser Legierungen (f 2) wurde auf gut Glück aus 28,6 % Messing und 71,4 % Aluminium zusammengesetzt. Sie zeigte einen Ausschlag von + 95. Es wurde eine zweite (f 3) aus 79,74 % Messing und 20,46 % Aluminium gegossen, die nach dem Mischungsverhältnis hätte Indifferenz geben müssen. Sie zeigte einen Ausschlag von — 95. Da zufällig die Ausschläge der beiden Legierungen entgegengesetzt gleich waren, so wurde bei der nächsten (f 4) die

Mitte zwischen den Prozentgehalten der beiden genommen. Die Legierung zeigte annähernd Indifferenz. An dem oberen Ende, d. h. dem, das in der Form nach oben gerichtet war, zeigte sie + 3, an dem unteren — 6. Dieser Unterschied muss seinen Grund darin haben, dass das Aluminium infolge seines bedeutend geringeren spezifischen Gewichtes gewissermassen oben schwimmt. Der Magnetisierungskoeffizient blieb stets konstant; es war also von Metamagnetismus nichts zu merken. Wie schon gesagt, war die Legierung an einer Seite diamagnetisch, an der anderen paramagnetisch. Um noch eine zu haben, die auf beiden Seiten Paramagnetismus zeigt, wurde noch eine letzte mit gleichen Teilen Messing und Aluminium gegossen. Sie zeigte auch wieder an beiden Seiten verschiedene Ausschläge und zwar an der oberen + 16, an der unteren + 13. Von Metamagnetismus war aber wiederum nichts zu merken. Hiermit wäre also auch ein indirekter Beweis erbracht, dass nur das Eisen den Metamagnetismus hervorruft.

Vorstehende Untersuchungen wurden in der theoretischen Abteilung des physikalischen Instituts der Universität Rostock unter Leitung des Herrn Professor Dr. R. H. Weber ausgeführt.

Ich nehme an dieser Stelle Gelegenheit, Herrn Professor Dr. R. H. Weber meinen herzlichsten Dank auszusprechen für die Anregung zu dieser Arbeit und für die liebenswürdige Unterstützung, die er mir bei der Ausführung derselben stets hat zuteil werden lassen.

Ebenso danke ich Herrn Professor Dr. A. Heydweiller für sein wohlwollendes Interesse an dieser Arbeit.

Lebenslauf.

Am 26. Februar 1888 wurde ich, Kurt Overbeck, katholischen Bekenntnisses und preussischer Staatsangehörigkeit, als Sohn des Eisenbahn-Oberkassenvorstehers Bernhard Overbeck zu Gross-Strehlitz in Schlesien geboren. In meiner Heimatstadt Oppeln in Schlesien besuchte ich bis zu meinem 13. Lebensjahr die Volksschule, alsdann das humanistische Gymnasium daselbst, das ich Ostern 1910 mit dem Zeugnis der Reife verliess, um mich dem Studium der Mathematik, Physik und Chemie zu widmen. Die ersten 2 Semester studierte ich in Greifswald bis Ostern 1911, die nächsten 2 in Berlin bis Ostern 1912, wo ich gleichzeitig an der technischen Hochschule hörte, das 5. Semester wieder in Greifswald bis Michaelis 1912 und von da ab in Rostock, wo ich seit Ostern 1914 persönlicher Assistent von Professor Dr. R. H. Weber war und am 24. Juni 1914 das Examen rigorosum bestand.